

24. 6. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

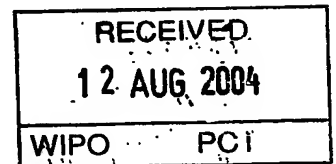
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-184626  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-184626]

出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

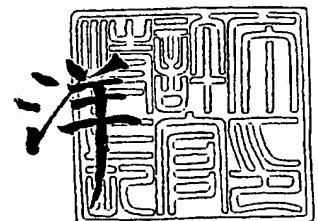


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2037150019

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宇賀治 正弥

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 美濃 辰治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 柴野 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質およびそれを用いた全固体電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる群より選択される少なくとも1種の原子を含むリチウム酸素酸塩の窒化物からなることを特徴とする固体電解質。

【請求項2】 前記原子に対して前記窒化物中の窒素原子を、1～50原子%含有することを特徴とする請求項1記載の固体電解質。

【請求項3】 請求項1または2記載の固体電解質を用いた全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全固体電池に関し、特に、全固体薄膜リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータおよび携帯電話などのポータブル機器の開発にともない、その電源として用いられる電池の需要は非常に大きくなっている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量および大きなイオン化エネルギーを有することから、高エネルギー密度を有する電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】

このような電池では、電解質が液体であるため、電解質による電池の漏液などの問題があり、これを完全に解決することは難しい。さらに、リチウム二次電池はエネルギー密度が高いため、電池に異常が生じた際には電池が発熱する可能性がある。そのため、電解質は不燃性である必要がある。

【0004】

こうした問題を解決する方法として、電解質が固体電解質である全固体電池を用いることが挙げられる。この電池の構成要素はすべて固体であるため、電池の

信頼性が向上するだけでなく、電池をより小型化および薄型化することが可能となる。したがって、リチウム二次電池の場合でも、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

#### 【0005】

全固体リチウム二次電池の固体電解質としては、例えば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。例えば、特許文献1では、オルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) に窒素を導入して得られる窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ : 式中、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は  $x = 2.8$ 、 $3z + 2y = 7.8$  を満たす。) が、酸化物系の材料にも関わらず、 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と非常に高いリチウムイオン伝導性を有することが開示されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第 5, 597, 660 号明細書

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記の窒化リン酸リチウムを湿潤雰囲気下に放置すると、窒化リン酸リチウムが水分と反応して、固体電解質膜のイオン伝導性が著しく低下するという問題がある。これは、窒化リン酸リチウムが分解することに由来する。

#### 【0008】

このように固体電解質が劣化することにより、イオン伝導性が低下し、内部インピーダンスが増加するため、全固体リチウム二次電池の充放電特性、保存特性および充放電サイクル特性などが低下する。

そこで、本発明は、上記従来の問題を解決するため、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の固体電解質は、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Ga}$  および  $\text{S}$  からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含むリチウム酸素酸塩の窒化物からなる

ことを特徴とする。

前記原子に対して前記窒化物中の窒素原子を、1～50原子%含有することが好ましい。

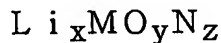
また、本発明の全固体電池は、上記の固体電解質を用いたことを特徴とする。

### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

本発明に係る固体電解質は、リチウム酸素酸塩の窒化物によって構成される。なお、リチウム酸素酸塩の窒化物はリチウム酸素酸塩の酸素の一部が窒素化されたものである。

すなわち、本発明に係る固体電解質は、式(1)：



で表される。なお、式中の $x$ 、 $y$ 、 $z$ は原子Mにより変化する。

### 【0011】

ここで、原子Mとしては、Si(珪素)、B(ホウ素)、Ge(ゲルマニウム)、Al(アルミニウム)、C(炭素)、Ga(ガリウム)およびS(硫黄)からなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の原子を含むリチウム酸素酸塩の窒化物を用いることもできる。リチウム酸素酸塩の窒化物は1種類でもよく、2種類以上の混合物でもよい。

### 【0012】

原子MがSiの場合、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の窒化物( $\text{Li}_x\text{SiO}_y\text{N}_z$ :  $x$ 、 $y$ および $z$ は、それぞれ $x=3.6\sim4.0$ 、 $y=3.0\sim4.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)や $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の窒化物( $\text{Li}_x\text{SiO}_y\text{N}_z$ :  $x$ 、 $y$ および $z$ は、それぞれ $x=1.6\sim2.0$ 、 $y=2.0\sim3.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。これら以外には、 $\text{Li}_{2a/b}\text{SiO}_{(2b+a)/b}$  ( $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{SiO}_2$ ) (式中、 $a$ および $b$ は、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせ、および $a=2.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物( $\text{Li}_{2a/b-c}\text{SiO}_{(2b+a)/b-d}\text{Ne}$ :  $a\sim e$ は、それぞれ $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0<c<0.4$ 、 $0<d<1.0$ 、 $0.01<e$

<0.5を満たす。)が挙げられる。

### 【0013】

原子MがBの場合、例えば、 $\text{LiBO}_2$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{BO}_y\text{N}_z$ : x、yおよびzが、それぞれ $x=0.6\sim1.0$ 、 $y=1.0\sim2.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。これ以外には、 $\text{Li}_{a/b}\text{BO}(3b+a)/2b$  ( $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{B}_2\text{O}_3$ ) (式中、aおよびbは、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ( $\text{Li}_{a/b-c}\text{BO}(3b+a)/2b-d\text{Ne}$ : a~eは、それぞれ $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0<c<0.4$ 、 $0<d<1.0$ 、 $0.01<e<0.5$ を満たす。)が挙げられる。

### 【0014】

原子MがGeの場合、例えば、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{GeO}_y\text{N}_z$ : x、yおよびzが、それぞれ $x=1.6\sim2.0$ 、 $y=2.0\sim3.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)や $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{GeO}_y\text{N}_z$ : x、yおよびzが、それぞれ $x=3.6\sim4.0$ 、 $y=3.0\sim4.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。これら以外には、 $\text{Li}_{2a/b}\text{GeO}(2b+a)/b$  ( $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{GeO}_2$ ) (式中、aおよびbは、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1.0$ と $b=1.0$ の組み合わせ、および $a=2.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ( $\text{Li}_{2a/b-c}\text{GeO}(2b+a)-d/b\text{Ne}$ : a~eは、それぞれ $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0<c<0.4$ 、 $0<d<1.0$ 、 $0.01<e<0.5$ を満たす。)が挙げられる。

### 【0015】

原子MがAlの場合、例えば、 $\text{LiAlO}_2$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{AlO}_y\text{N}_z$ : x、yおよびzが、それぞれ $x=0.6\sim1.0$ 、 $y=1.0\sim2.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)や $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{AlO}_y\text{N}_z$ : x、yおよびzが、それぞれ $x=4.6\sim5.0$ 、 $y=3.0\sim4.0$ 、 $z=0.01\sim0.50$ を満たす。)が挙げられる。これら以外には、 $\text{Li}_{a/b}\text{AlO}(3b+a)/2b$  ( $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (式中、aおよびbは、 $a>0$ 、 $b>0$ を満たす。ただし、 $a=1$ と $b=1$ の組み合わせ、および $a=5.0$ と $b=1.0$ の組み合わせを除く。)の窒化物 ( $\text{Li}_{a/b-c}\text{AlO}(3b+a)/2b-d\text{Ne}$ : a~eは、それ

ぞれ  $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0.01 < e < 0.5$  を満たす。) が挙げられる。

#### 【0016】

原子MがCの場合、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{CO}_y\text{N}_z$ :  $x$ 、 $y$  および  $z$  が、それぞれ  $x = 1.6 \sim 2.0$ 、 $y = 2.0 \sim 3.0$ 、 $z = 0.01 \sim 0.50$  を満たす。) が挙げられる。

#### 【0017】

原子MがGaの場合、例えば、 $\text{LiGaO}_2$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{GaO}_y\text{N}_z$ :  $x$ 、 $y$  および  $z$  が、それぞれ  $x = 0.6 \sim 1.0$ 、 $y = 1.0 \sim 2.0$ 、 $z = 0.01 \sim 0.50$  を満たす。) が挙げられる。これ以外には、 $\text{Li}_{a/b}\text{GaO}_{(3b+a)/2b}$  ( $a\text{Li}_2\text{O} - b\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) (式中、 $a$  および  $b$  は、 $a > 0$ 、 $b > 0$  を満たす。ただし、 $a = 1.0$  と  $b = 1.0$  の組み合わせを除く。) の窒化物 ( $\text{Li}_{a/b-c}\text{GaO}_{(3b+a)/2b-d}\text{N}_e$ :  $a \sim e$  は、それぞれ  $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0.01 < e < 0.5$  を満たす。) が挙げられる。

#### 【0018】

原子MがSの場合、例えば、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{SO}_y\text{N}_z$ :  $x$ 、 $y$  および  $z$  が、それぞれ  $x = 1.6 \sim 2.0$ 、 $y = 3.0 \sim 4.0$ 、 $z = 0.01 \sim 0.50$  を満たす。) が挙げられる。

#### 【0019】

前記リチウム酸素酸塩の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ ) における、Li (リチウム)、O (酸素) および N (窒素) の価数は、それぞれ +1 価、-2 価および -3 価であり、原子Mの価数は原子により異なる。原子Mの価数は、原子MがSiの場合は +4 価、Bの場合は +3 価、Geの場合は +4 価、Alの場合は +3 価、Cの場合は +4 価、Gaの場合は +3 価、Sの場合は +6 価である。

#### 【0020】

固体電解質が窒化リン酸リチウムからなる場合、この固体電解質を湿潤雰囲気 に放置すると、窒化リン酸リチウムは水分と容易に反応し、固体電解質のイオン伝導性が著しく低下する。これは、窒化リン酸リチウムに含まれる一部のP (リン) が、大気中の水分と反応し +5 価から還元されることに起因する。



これに対し、本発明では、固体電解質として窒化リン酸リチウムの代わりにリチウム酸素酸塩の窒化物を用いるため、固体電解質の構造が安定化し、湿潤雰囲気下における固体電解質のイオン伝導性の低下を抑制することができる。

#### 【0021】

また、前記リチウム酸素酸塩の窒化物 ( $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ ) 中の窒素Nの含有率が、前記窒化物を構成する原子Mに対して1～50原子%であることが好ましい。

前記窒素の含有率が1原子%未満の場合、高いイオン伝導性を保持することができない。また、前記窒素の含有率が50原子%を超える場合、リチウム酸素酸塩の骨格構造が壊れることにより、イオン伝導性が低下する可能性がある。このような、イオン伝導性が低下した固体電解質を薄膜二次電池に用いると当該固体電解質の抵抗が大きくなるため、充放電特性が著しく低下する。

さらに、10～50原子%がより好ましい。このとき、リチウム酸素酸塩の構造的な歪みが生じることにより、リチウムイオンの電導チャネルが増加する。

#### 【0022】

本発明に係る固体電解質は、薄膜状であるのが好ましい。その膜厚は適宜制御することができるが、0.1～10  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

また、本発明に係る固体電解質は、結晶質または非晶質のどちらでもよい。

#### 【0023】

本発明に係る固体電解質の作製方法としては、固体電解質に従来の窒化リン酸リチウムを用いた場合と同様に、真空装置を用いて薄膜を作製する方法が挙げられる。もちろん、これ以外の方法を用いてもよい。

#### 【0024】

薄膜の作製方法としては、例えば、マグネトロンまたは高周波などの手段により、ターゲットを窒素 ( $\text{N}_2$ ) でスパッタするスパッタリング法や、蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射とを組み合わせた方法が挙げられる。この蒸着法としては、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、およびレーザーにより蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。

このとき、ターゲットまたは蒸着源としては、リチウム酸素酸塩が用いられる。

【0025】

さらに、リチウム酸素酸塩の窒化物が2種類以上の場合は、上述の抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法の組み合わせや、抵抗加熱蒸着法とレーザーアブレーション法の組み合わせなど、2種類の方法を組み合わせてもよい。

【0026】

また、2種類以上のリチウム酸素酸塩をそれぞれ単独のターゲットや蒸着源としてもよい。2種類以上のリチウム酸素酸塩を所定の混合比で混合して得られたリチウム酸素酸塩をターゲットや蒸着源としてもよい。

【0027】

本発明に係る全固体電池は、上記の固体電解質を用いることにより得られる。

本発明に係る固体電解質を用いた全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の概略縦断面図を図2に示す。

全固体薄膜リチウム二次電池は、基板21、ならびに基板21上に設けられた第1集電体22、第1電極23、本発明に係る固体電解質24、第2電極25、および第2集電体26より構成される。なお、ここでは第1電極を正極層、第2電極を負極層とするが、第1電極が負極層で、第2電極が正極層でも構わない。

【0028】

この電池は、真空装置を用いた薄膜作製方法により、基板21上から第1集電体22、第1電極23、固体電解質24、第2電極25、第2集電体26の順序で積層することにより得られる。もちろん、真空装置を用いた薄膜作製方法以外の方法でも構わない。さらに、第2集電体26の上に保護層として樹脂やアルミラミネートフィルムを配しても構わない。

基板21としては、例えば、アルミナ、ガラス、およびポリイミドフィルムなどの電気絶縁性基板、シリコンなどの半導体基板、アルミニウムおよび銅などの導電性基板を用いることができる。ここで、基板表面の表面粗さは小さい方が好ましいため、鏡面板などを用いることが有効である。

【0029】

基板21上に配される第1集電体22としては、例えば、白金、白金/パラジ

ウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム－錫酸化膜）など電子伝導性のある材料が用いられる。これら以外にも、電子伝導性を有し、且つ第1電極23と反応しない材料であれば、集電体として用いることができる。

この第1集電体22の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、または電子ビーム蒸着法などが用いられる。ただし、基板21にアルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性を有する材料を用いた場合は、第1集電体22は配置されなくてもよい。

#### 【0030】

第1電極（正極層）23には、例えば、リチウム二次電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、およびマンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、ならびに酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）、硫化チタン（ $\text{TiS}_2$ ）などの遷移金属酸化物を用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の正極に用いられる材料であれば、第1電極23に用いることができる。

第1電極（正極層）23の作製方法としては、スパッタリング法や、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

固体電解質24としては、上述の本発明に係る固体電解質が用いられる。

#### 【0031】

第2電極（負極層）25には、例えば、リチウム二次電池の負極材料として用いられるグラファイトおよびハードカーボンなどの炭素材料（C）、ならびにスズ合金（Sn）、リチウムコバルト窒化物（ $\text{LiCoN}$ ）、リチウム金属（Li）、およびリチウム合金（例えば、LiAl）などを用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の負極に用いられる材料であれば、第2電極25に用いることができる。

第2電極（負極層）25の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

#### 【0032】

第2集電体26としては、第1集電体22と同様の材料が用いられる。また、この第2集電体26の作製方法としては、第1集電体22と同様の方法が用いられる。

上記の全固体電池を複数個積層して積層電池を構成することも可能である。

また、本実施の形態では、本発明に係る全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池を示したが、本発明は、この電池のみに限定されない。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

### 【0033】

#### 【実施例】

#### 《実施例1～10》

固体電解質を評価するための試験セルを以下に示す手順で作製した。試験セルの概略縦断面図を図1に示す。

### 【0034】

第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板11における所定の位置に、20mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚0.5μmの白金集電体層12を得た。

### 【0035】

次に、第2工程として、上記で得られた白金集電体層12上に、15mm×15mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法により表1に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる固体電解質薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質層13を得た。

### 【0036】

【表 1】

|        | リチウム酸素酸塩の窒化物                                     |
|--------|--------------------------------------------------|
| 実施例 1  | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 2  | $\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 3  | $\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 4  | $\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 5  | $\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 6  | $\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 7  | $\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 8  | $\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 9  | $\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 10 | $\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |

## 【0037】

このとき、ターゲットとして表 2 に示すリチウム酸素酸塩を用い、スパッタガスには窒素 ( $\text{N}_2$ ) を使用した。rf マグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は 2.7 Pa、ガス導入量は 10 sccm、およびスパッタ時間は 2 時間とした。また、ターゲットの rf パワーは 200 W とした。

## 【0038】

【表 2】

|        | リチウム酸素酸塩                  |
|--------|---------------------------|
| 実施例 1  | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ |
| 実施例 2  | $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ |
| 実施例 3  | $\text{LiBO}_2$           |
| 実施例 4  | $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ |
| 実施例 5  | $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ |
| 実施例 6  | $\text{LiAlO}_2$          |
| 実施例 7  | $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ |
| 実施例 8  | $\text{Li}_2\text{CO}_3$  |
| 実施例 9  | $\text{LiGaO}_2$          |
| 実施例 10 | $\text{Li}_2\text{SO}_4$  |

## 【0039】

さらに、第3工程として、上記で得られた固体電解質層13上に、当該固体電解質層13からはみ出さないように10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を形成し、膜厚0.5μmの白金集電体層14を得た。

## 【0040】

## 《比較例1》

第2工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法により窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ ) からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

## 【0041】

## [評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例1～10および比較例1の各試験セルを、それぞれ湿度が50%、温度が20℃の恒温槽中で2週間保存した。そして、各試験セルについて、作製直後および2週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度の経時変化を調べた。

このとき、交流インピーダンス測定条件として、平衡電圧はゼロ、振幅は±10 mV、周波数は10<sup>5</sup>～0.1 Hzとした。その測定結果よりイオン伝導度を決定した。

#### 【0042】

その評価結果を表3に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のインピーダンス測定結果から得られたイオン伝導度を100とし、これに対する指数として示した。

#### 【0043】

【表3】

|       | 作製直後   | 2週間後  |
|-------|--------|-------|
| 実施例1  | 100.00 | 86.82 |
| 実施例2  | 100.00 | 83.98 |
| 実施例3  | 100.00 | 77.33 |
| 実施例4  | 100.00 | 72.03 |
| 実施例5  | 100.00 | 86.91 |
| 実施例6  | 100.00 | 79.86 |
| 実施例7  | 100.00 | 84.47 |
| 実施例8  | 100.00 | 74.51 |
| 実施例9  | 100.00 | 79.58 |
| 実施例10 | 100.00 | 73.60 |
| 比較例1  | 100.00 | 14.29 |

#### 【0044】

表3より、実施例1～10の固体電解質では、湿潤雰囲気でもイオン伝導度の大きな低下はなかった。しかし、リチウム酸素酸塩の窒化物を含まない比較例の固体電解質では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

これより、実施例1～10では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

#### 【0045】

《実施例11～23》

第2工程において、ターゲットとして表4に示す2種類のリチウム酸素酸塩の混合物（モル比1：1）を用いた以外は実施例1と同様の条件で、表5に示す2種類のリチウム酸素酸塩の窒化物からなる固体電解質層を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により、試験セルを作製した。

【0046】

【表4】

|       | リチウム酸素酸塩                                              |
|-------|-------------------------------------------------------|
| 実施例11 | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{LiBO}_2$           |
| 実施例12 | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_4\text{GeO}_2$ |
| 実施例13 | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$  |
| 実施例14 | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$  |
| 実施例15 | $\text{LiBO}_2$ , $\text{Li}_4\text{GeO}_2$           |
| 実施例16 | $\text{LiBO}_2$ , $\text{Li}_5\text{AlO}_4$           |
| 実施例17 | $\text{LiBO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$            |
| 実施例18 | $\text{LiBO}_2$ , $\text{LiGaO}_2$                    |
| 実施例19 | $\text{LiBO}_2$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$            |
| 実施例20 | $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$  |
| 実施例21 | $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$  |
| 実施例22 | $\text{LiGaO}_2$ , $\text{Li}_5\text{AlO}_4$          |
| 実施例23 | $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$   |

【0047】



【表 5】

|         | リチウム酸素酸塩の窒化物                                                                                                |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 実施例 1 1 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 2 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 1 3 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 4 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 5 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 6 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 7 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$   |
| 実施例 1 8 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 1 9 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$   |
| 実施例 2 0 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 2 1 | $0.5 \text{ Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例 2 2 | $0.5 \text{ Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例 2 3 | $0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3} - 0.5 \text{ Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$   |

## 【0048】

そして、実施例 1 と同様の方法により試験セルを評価した。その評価結果を表 6 に示す。なお、イオン伝導度は、試験電池作製直後におけるイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

## 【0049】

【表 6】

|         | 作製直後   | 2 週間後 |
|---------|--------|-------|
| 実施例 1 1 | 100.00 | 85.08 |
| 実施例 1 2 | 100.00 | 90.05 |
| 実施例 1 3 | 100.00 | 83.62 |
| 実施例 1 4 | 100.00 | 83.15 |
| 実施例 1 5 | 100.00 | 85.13 |
| 実施例 1 6 | 100.00 | 83.86 |
| 実施例 1 7 | 100.00 | 78.70 |
| 実施例 1 8 | 100.00 | 81.33 |
| 実施例 1 9 | 100.00 | 78.23 |
| 実施例 2 0 | 100.00 | 83.67 |
| 実施例 2 1 | 100.00 | 83.20 |
| 実施例 2 2 | 100.00 | 85.03 |
| 実施例 2 3 | 100.00 | 76.77 |

## 【0050】

表 6 に示すように実施例 1 1 ～ 2 5 では、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の大きな低下はなく、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

なお、本実施例では 2 種類のリチウム酸素酸塩の窒化物のモル比を 1 : 1 としたが、これ以外のモル比でもよい。

## 【0051】

## 《実施例 2 4 ～ 3 0》

リチウム酸素酸塩の窒化物中の窒素の含有量について評価するため、以下に示す方法により固体電解質を得た。

第 2 工程において、ターゲットとしてオルトケイ酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) を用い、チャンバー内圧を調整することにより、窒素の含有量を 0.5 ～ 100 原子% の範囲で種々に変化させた以外は、実施例 1 と同様の方法により、表 7 に示すオルトケイ酸リチウムの窒化物からなる固体電解質層を得た。この第 2 工程

以外は、実施例 1 と同様の方法により試験セルを作製した。

## 【0052】

【表 7】

|        | リチウム酸素酸塩の窒化物                                       |
|--------|----------------------------------------------------|
| 実施例 24 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.89}\text{N}_{0.005}$ |
| 実施例 25 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.89}\text{N}_{0.01}$  |
| 実施例 26 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.75}\text{N}_{0.1}$   |
| 実施例 27 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$   |
| 実施例 28 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.15}\text{N}_{0.5}$   |
| 実施例 29 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.0}\text{N}_{0.6}$    |
| 実施例 30 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{2.4}\text{N}_{1.0}$    |

## 【0053】

そして、実施例 1 と同様の方法により試験セルを評価した。その評価結果を表 8 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後におけるイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

さらに、試験セルの作製直後におけるイオン伝導度を、窒素の含有量が 30 原子% の場合のイオン伝導度を 100 として、これに対する指数として表 9 に示した。

## 【0054】

【表 8】

|        | 作製直後   | 2 週間後 |
|--------|--------|-------|
| 実施例 24 | 100.00 | 87.50 |
| 実施例 25 | 100.00 | 85.00 |
| 実施例 26 | 100.00 | 88.24 |
| 実施例 27 | 100.00 | 86.82 |
| 実施例 28 | 100.00 | 88.84 |
| 実施例 29 | 100.00 | 86.71 |
| 実施例 30 | 100.00 | 86.00 |

## 【0055】

【表 9】

|        | 作製直後   |
|--------|--------|
| 実施例 24 | 5.45   |
| 実施例 25 | 54.55  |
| 実施例 26 | 77.27  |
| 実施例 27 | 100.00 |
| 実施例 28 | 97.73  |
| 実施例 29 | 31.82  |
| 実施例 30 | 2.27   |

## 【0056】

表 8 より、オルトケイ酸リチウムの窒化物中の窒素の含有量を種々に変えても、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の大きな低下はなかった。しかし、表 9 より、窒素含有量の異なる各試験セルの作製直後におけるイオン伝導度を比較すると、オルトケイ酸リチウムの窒化物中の窒素の含有量が 60 原子%の場合では、イオン伝導性が若干低下した。また、窒素の含有量が 0.5 原子%および 100 原子%の場合では、イオン伝導度が大きく低下した。このことから、オルトケイ酸リチウムの窒化物中の窒素の含有量は、1～50 原子%が好ましいことがわかった。

## 【0057】

## 《実施例 31～40》

本発明の固体電解質を用いた全固体電池を評価するため、図 2 に示す構成の全固体電池を以下に示す手順で作製した。

## 【0058】

第 1 工程として、表面粗さが 30 nm 以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板 11 における所定の位置に、20 mm×12 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚 0.5 μm の第 1 集電体 22 を得た。

## 【0059】

次に、第 2 工程として、上記で得られた第 1 集電体 22 上に、10 mm×10

mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法によりコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) からなる薄膜を形成し、膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  の第1電極 (正極層) 23を得た。

## 【0060】

次に、第3工程として、上記で得られた第1電極23上に、 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$  の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネトロンスパッタ法により表10に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる薄膜を形成し、膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  の固体電解質24を得た。

## 【0061】

【表10】

|       | リチウム酸素酸塩の窒化物                                     |
|-------|--------------------------------------------------|
| 実施例31 | $\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例32 | $\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例33 | $\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例34 | $\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例35 | $\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例36 | $\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例37 | $\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例38 | $\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$  |
| 実施例39 | $\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$ |
| 実施例40 | $\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$  |

## 【0062】

このとき、ターゲットとして表11に示すリチウム酸素酸塩を用い、スパッタガスには窒素 ( $\text{N}_2$ ) を使用した。rfマグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は  $2.7\text{Pa}$ 、ガス導入量は  $10\text{sccm}$ 、およびスパッタ時間は2時間とした。また、ターゲットのrfパワーは  $200\text{W}$  とした。

## 【0063】

【表 11】

|         | リチウム酸素酸塩                  |
|---------|---------------------------|
| 実施例 3 1 | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ |
| 実施例 3 2 | $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ |
| 実施例 3 3 | $\text{LiBO}_2$           |
| 実施例 3 4 | $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ |
| 実施例 3 5 | $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ |
| 実施例 3 6 | $\text{LiAlO}_2$          |
| 実施例 3 7 | $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ |
| 実施例 3 8 | $\text{Li}_2\text{CO}_3$  |
| 実施例 3 9 | $\text{LiGaO}_2$          |
| 実施例 4 0 | $\text{Li}_2\text{SO}_4$  |

## 【0064】

第4工程として、上記で得られた固体電解質24上に、10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、抵抗加熱蒸着法でリチウム金属からなる薄膜を形成し、膜厚0.5μmの第2電極（負極層）25を得た。

## 【0065】

さらに、第5工程として、上記で得られた第2電極25上に、20mm×12mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、第1集電体22と接触せず、負極層25を完全に覆うように、rfマグネトロンスパッタ法で銅からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの第2集電体26を得た。

## 【0066】

## 《比較例2》

第3工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、実施例31と同様の方法により窒化リン酸リチウム（ $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$ ）からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質を得た。この第3工程以外は、実施例31と同様の方法により電池を作製した。

## 【0067】

[評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例 31～40 および比較例 2 の各全固体電池を、相対湿度が 50 %、温度が 20℃の恒温槽中で 2 週間保存した。そして、各電池について、作製直後および 2 週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行った。このとき、交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、振幅は ±10 mV、周波数は 10<sup>5</sup>～0.1 Hz とした。その測定結果より内部インピーダンスを決定した。

内部インピーダンスの測定結果を表 12 に示す。なお、内部インピーダンスは、電池作製直後の内部インピーダンスを 100 とし、これに対する指数として示した。

【0068】

【表 12】

|        | 作製直後   | 2 週間後  |
|--------|--------|--------|
| 実施例 31 | 100.00 | 115.18 |
| 実施例 32 | 100.00 | 119.07 |
| 実施例 33 | 100.00 | 129.31 |
| 実施例 34 | 100.00 | 138.84 |
| 実施例 35 | 100.00 | 115.06 |
| 実施例 36 | 100.00 | 125.22 |
| 実施例 37 | 100.00 | 118.39 |
| 実施例 38 | 100.00 | 134.21 |
| 実施例 39 | 100.00 | 125.65 |
| 実施例 40 | 100.00 | 135.87 |
| 比較例 2  | 100.00 | 700.00 |

【0069】

表 12 より、実施例 31～40 の電池では、湿潤雰囲気中で保存しても内部インピーダンスおよびイオン伝導度に大きな変化は見られなかった。しかし、リチウム酸素酸塩の窒化物を含まない比較例 2 の電池では、保存後に固体電解質が劣化したため、著しく内部インピーダンスが増大し、イオン伝導性が低下した。

これより、実施例 31～40 では、固体電解質の劣化が抑制されていることが

わかった。

【 0 0 7 0 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における固体電解質評価用試験セルの概略縦断面図である。

【図 2】

本発明の実施例における全固体電池の概略縦断面図である。

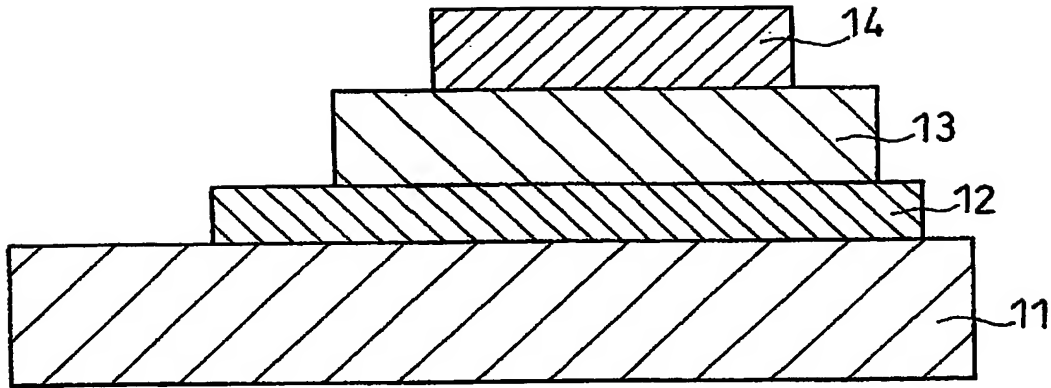
【符号の説明】

- 1 1 シリコン基板
- 1 2、1 4 白金集電体層
- 1 3 固体電解質層
- 2 1 基板
- 2 2 第 1 集電体
- 2 3 第 1 電極
- 2 4 固体電解質
- 2 5 第 2 電極
- 2 6 第 2 集電体

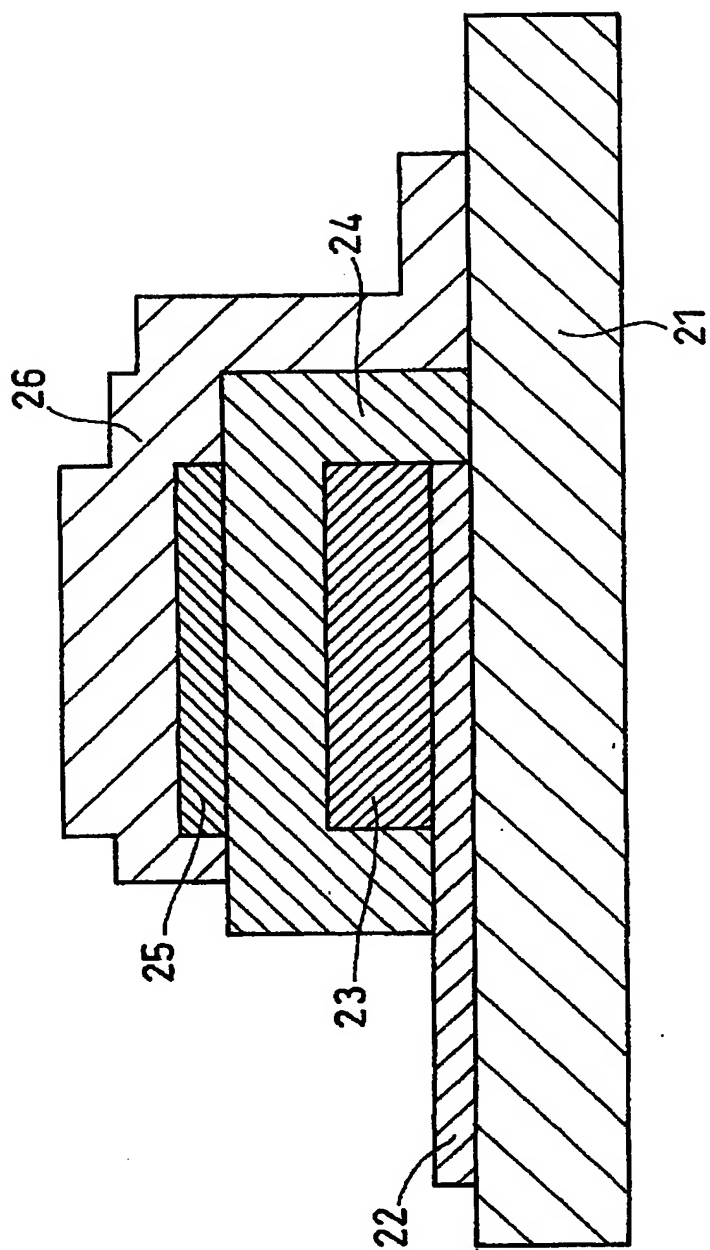


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供する。

【解決手段】 固体電解質が、Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる群より選択される少なくとも1種の原子を含むリチウム酸素酸塩の窒化物からなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-184626 |
| 受付番号    | 50301076679    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第五担当上席 0094    |
| 作成日     | 平成15年 6月30日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月27日

特願 2 0 0 3 - 1 8 4 6 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社